

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06157402 A**(43) Date of publication of application: **03 . 06 . 94**

(51) Int. Cl.

C07C 63/26
C07C 51/09
C07C 51/43(21) Application number: **04315133**(22) Date of filing: **25 . 11 . 92**(71) Applicant: **mitsui petrochem ind ltd**(72) Inventor: **ono hiroyasu**
shimamoto kenji
kawauchi masatoshi
hirowatari noriyuki**(54) METHOD FOR RECOVERING TEREPHTHALIC ACID****(57) Abstract:**

PURPOSE: To recover terephthalic acid having less coloring at low cost from a polyester resin such as polyethylene terephthalate by effectively utilizing an alkali.

CONSTITUTION: A polyester resin is hydrolyzed in the presence of an alkali, the hydrolyzed solution is neutralized with carbon dioxide in the presence of a polyhydric alcohol to precipitate terephthalic acid, which is recovered. A carbonate or bicarbonate prepared as a by-product is circulated and used as the alkali in the hydrolyzing of the polyester resin.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157402

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

技術表示箇所

(51)Int.Cl.⁵

C 0 7 C 63/26
51/09
51/43

識別記号

H

庁内整理番号

9356-4H
9356-4H
9356-4H

F I

審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21)出願番号

特願平4-315133

(22)出願日

平成4年(1992)11月25日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 大野 裕康

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 島本 健治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 川内 雅敏

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 柳原 成

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 テレフタル酸の回収方法

(57)【要約】

【目的】 ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂から、アルカリを有効に利用し、かつ着色の少ないテレフタル酸を低コストで回収する。

【構成】 ポリエステル樹脂をアルカリの存在下に加水分解し、加水分解液を多価アルコールの存在下に二酸化炭素により中和してテレフタル酸を析出させて回収し、副生する炭酸塩または重炭酸塩を、ポリエステル樹脂を加水分解する際のアルカリとして循環使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸および多価アルコールをモノマーとして含むポリエステル樹脂から、加水分解によりテレフタル酸を回収する方法において、

前記ポリエステル樹脂をアルカリの存在下に加水分解し、加水分解液を多価アルコールの存在下に二酸化炭素により中和して、遊離したテレフタル酸を結晶として析出させ、母液中の炭酸塩または重炭酸塩の一部または全部をアルカリとして加水分解工程に循環することを特徴とするテレフタル酸の回収方法。

【請求項2】 母液に含まれる多価アルコールを中和工程に循環し、加水分解により生成した多価アルコールおよび循環した多価アルコールの存在下に、二酸化炭素により中和してテレフタル酸を析出させることを特徴とする請求項1記載のテレフタル酸の回収方法。

【請求項3】 テレフタル酸に対して1. 1モル倍以上の多価アルコールの存在下に二酸化炭素による中和を行う請求項1または2記載のテレフタル酸の回収方法。

【請求項4】 ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートである請求項1ないし3のいずれかに記載のテレフタル酸の回収方法。

【請求項5】 アルカリがアルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩である請求項1ないし4のいずれかに記載のテレフタル酸の回収方法。

【請求項6】 二酸化炭素による中和を、 $10 \sim 500 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の二酸化炭素圧下、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のテレフタル酸の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETという）等のテレフタル酸および多価アルコールをモノマーとして含むポリエステル樹脂からテレフタル酸を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 PET等のポリエステル樹脂を加水分解により化学的に分解してテレフタル酸を回収し、この回収テレフタル酸をPET樹脂等の製造原料として再利用することが行われている。ところが回収テレフタル酸には、樹脂として使用する場合に加えられた色素などが混入するため、ポリマー合成用のモノマーとして使用するためには、色素などが混入しない状態で回収する必要がある。しかしテレフタル酸は蒸気圧が低いため、蒸留により回収することは困難である。また、種々の溶媒に対する溶解度も低いため、再結晶による回収も困難である。一方、テレフタル酸を塩にすることにより、水に溶解することができ、活性炭処理、再結晶など、通常の精製が行われている。

【0003】 従来、PETを水酸化アルカリ金属水溶液により分解した加水分解液からテレフタル酸を回収する

方法として、加水分解液を濃縮してテレフタル酸のアルカリ金属塩を析出する方法が知られている（特公昭52-33622号）。

【0004】 しかしこの方法では、通常生成するテレフタル酸の2当量以上の水酸化アルカリ金属を必要とする。また回収したテレフタル酸アルカリ金属塩をさらに遊離のテレフタル酸にするために2当量以上の酸を加えて中和する必要がある。そしてこの場合、従来は硫酸などの強酸を使用して中和していたので、中性のアルカリ金属塩が生成し、このアルカリ金属塩は再利用できず、コスト面から工業的な実施に適した方法とはいえない。

【0005】 またテレフタル酸ナトリウム水溶液を加圧された二酸化炭素で中和し、テレフタル酸を結晶として析出させて回収し、副生する炭酸ナトリウム水溶液を排煙脱硫用吸収剤として用いる方法が知られている（特公昭60-52141号）。

【0006】 しかしこの方法では、副生する炭酸ナトリウム水溶液は再利用できるが、工場の排気ガスの処理に使用するので、排煙脱硫を行わない場合は炭酸ナトリウムを無駄に消費することになり、工業的に有利な方法とはいえない。またテレフタル酸ナトリウムの水溶液をそのまま二酸化炭素で中和してテレフタル酸を回収した場合には、ポリエステル樹脂から混入する水に不溶の色素がテレフタル酸に混入し、テレフタル酸が着色する場合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点を解決するため、アルカリを有効に利用し、かつ着色の少ないテレフタル酸を低コストで回収できるテレフタル酸の回収方法を提案することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は次のテレフタル酸の回収方法である。

(1) テレフタル酸および多価アルコールをモノマーとして含むポリエステル樹脂から、加水分解によりテレフタル酸を回収する方法において、前記ポリエステル樹脂をアルカリの存在下に加水分解し、加水分解液を多価アルコールの存在下に二酸化炭素により中和して、遊離したテレフタル酸を結晶として析出させ、母液中の炭酸塩または重炭酸塩の一部または全部をアルカリとして加水分解工程に循環することを特徴とするテレフタル酸の回収方法。

(2) 母液に含まれる多価アルコールを中和工程に循環し、加水分解により生成した多価アルコールおよび循環した多価アルコールの存在下に、二酸化炭素により中和してテレフタル酸を析出させることを特徴とする上記

(1) 記載のテレフタル酸の回収方法。

(3) テレフタル酸に対して1. 1モル倍以上の多価アルコールの存在下に二酸化炭素による中和を行う上記

(1) または (2) 記載のテレフタル酸の回収方法。

(4) ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートである上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のテレフタル酸の回収方法。

(5) アルカリがアルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のテレフタル酸の回収方法。

(6) 二酸化炭素による中和を、 $10 \sim 500 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の二酸化炭素圧下、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする上記(1)ないし(5)のいずれかに記載のテレフタル酸の回収方法。

【0009】本発明の対象となるポリエステル樹脂としては、PETのほかポリブチレンテレフタレート、ポリアリレートなど、テレフタル酸および多価アルコールをモノマーとして含むポリエステル樹脂が含まれる。またこのポリエステル樹脂は、多塩基酸がすべてテレフタル酸でなくてもよく、例えばイソフタル酸などが含まれていてもよい。このように多塩基酸が含まれている場合には、それらも回収される場合があるが、これらは分離してもよく、また混合状態のまま次の製造原料とすることもできる。

【0010】ポリエステル樹脂の加水分解は、アルカリの存在下にポリエステル樹脂と水を加熱、加圧下に反応させることにより行う。加熱温度は $150 \sim 300^\circ\text{C}$ とするのが好ましく、圧力は上記加熱温度において水が液体状態を維持するのに必要な圧力である。加圧は窒素その他の不活性ガスにより行うこともできるが、二酸化炭素で加圧すると、アルカリとして用いる炭酸塩または重炭酸塩から遊離する二酸化炭素を循環使用することができる。

【0011】加水分解に使用するアルカリとしては、Li、Na、K等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等の水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩、アミンなどがあげられるが、アルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩が好ましい。本発明ではこのようなアルカリの少なくとも一部として、後述するように、テレフタル酸塩を二酸化炭素で中和してテレフタル酸を析出した際に生成する母液中の炭酸塩または重炭酸塩を循環使用する。この場合、循環する炭酸塩または重炭酸塩にアルカリ金属の水酸化物を添加してもよい。加水分解に使用するアルカリの量は、ポリエステル樹脂中のエステル基に対して $0.1 \sim 10$ 当量、好ましくは $1 \sim 7$ 当量とするのが望ましい。

【0012】上記加水分解反応により、ポリエステル樹脂はテレフタル酸塩その他の多塩基酸塩と、エチレングリコールその他の多価アルコールなどに加水分解され、これらの溶解した加水分解液が得られる。またポリエステル樹脂中に色素が配合されている場合には、これらが溶解または分散した加水分解液が得られる。

【0013】加水分解液は多価アルコールの存在下に、二酸化炭素により中和して、遊離したテレフタル酸を結

晶として析出させる。加水分解液にはテレフタル酸塩が溶解し、色素その他の不純物も含まれているため、二酸化炭素により中和する前に再結晶、活性炭処理など、通常の精製を行うのが好ましい。テレフタル酸塩の中和に際しては、テレフタル酸は炭酸より強酸であって、常圧でテレフタル酸塩を中和することが困難であるため、加圧下に中和を行う。

【0014】上記の中和に際して多価アルコールを存在させることにより、ポリエステル樹脂に含まれていた色素は多価アルコール中に残留して、沈澱が防止され、回収テレフタル酸の着色を防止することができる。ここで多価アルコールは、加水分解により生成する多価アルコールを分離することなくそのまま用いることができるが、多価アルコールが多い方が色素の沈澱防止効果が大いので、後述する母液中の多価アルコールを循環して添加するのが好ましい。存在させる多価アルコールの量は、テレフタル酸に対して 1.1 モル倍以上、好ましくは $1.5 \sim 20$ モル倍、さらに好ましくは $1.5 \sim 5$ モル倍とするのが望ましい。

【0015】中和条件としては、二酸化炭素の圧力は $10 \sim 500 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度は $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 50^\circ\text{C}$ とするのが望ましい。

【0016】こうしてテレフタル酸塩の中和を行うことにより、テレフタル酸が遊離し、色素を含まない無色の結晶として析出する。析出したテレフタル酸は固液分離により回収することができる。固液分離の方法としては、遠心分離、ろ過など、任意の方法が採用できる。このようにして回収されたテレフタル酸はポリエチレンテレフタレートその他のポリエステル樹脂の製造原料などとして利用できる。

【0017】テレフタル酸を分離した母液は、そのまま加水分解工程に循環してもよいが、蒸留によりエチレングリコールなどの多価アルコールを回収し、PET等のポリエステル樹脂の製造原料などとして利用することができる。

【0018】母液の蒸留により多価アルコールおよび水が留出し、炭酸塩または重炭酸塩が濃縮される。これらの炭酸塩または重炭酸塩の一部または全部は、加水分解工程に循環し、ポリエステル樹脂を加水分解する際のアルカリとして利用する。これによりアルカリが有効に利用でき、アルカリはほとんど消費されない。色素その他の不純物を多量に含む場合は、炭酸塩または重炭酸塩を母液から回収して循環使用するのが好ましいが、色素等が少ない場合は、母液またはその濃縮液をそのまま循環してもよい。いずれの場合もアルカリが失われた場合には、少量の水酸化アルカリ金属等のアルカリを補充するのが好ましい。

【0019】多価アルコールを循環する場合は、回収した多価アルコールを循環使用してもよいが、母液または

濃縮液の状態でも循環することもできる。この場合これらは直接加水分解工程に循環してもよいが、加水分解工程の後に独立して設けた中和工程に循環してもよい。このとき濃縮液中に回収されずに残ったテレフタル酸塩も同時に循環される。

【0020】このように本発明の方法では、ポリエステル樹脂を加水分解して中和する際に、副生する炭酸塩または重炭酸塩をアルカリとして循環使用するので、アルカリをほとんど消費せず、このため低コストで工業的に有利なテレフタル酸の回収方法になる。また前述のように、加水分解を二酸化炭素の加圧下に行うことにより、二酸化炭素も循環使用することができる。そして二酸化炭素による中和を多価アルコールの存在下で行うことにより、着色の少ないテレフタル酸が回収できる。

【0021】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、ポリエステル樹脂をアルカリの存在下に加水分解し、加水分解液を多価アルコールの存在下に二酸化炭素により中和してテレフタル酸を析出させて回収し、副生する炭酸塩または重炭酸塩を、ポリエステル樹脂を加水分解する際のアルカリとして循環使用するようにしたので、アルカリを有効に利用して、ポリエステル樹脂から着色の少ないテレフタル酸を低コストで回収できる。

【0022】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、%は重量%である。

【0023】実施例1

緑色に着色したPETボトルを1cm以下に粉碎したものの0.1kgと、5%の炭酸水素ナトリウム、1%の水酸化ナトリウムおよび1.6%のエチレングリコールを含む水溶液（PETを加水分解した後テレフタル酸ナトリウムを二酸化炭素で中和してテレフタル酸を結晶として回収した母液に、水と水酸化ナトリウムを加えたもの）5kgとをオートクレーブに仕込み、窒素で10kg/cm²・Gに加圧した後、反応温度250℃で1時間PETを加水分解した。次に室温まで冷却し、生成物を取り出したところ、生成物は均一で淡黄色の水溶液であった。液体クロマトグラフィーによりテレフタル酸を定量したところ、82gであった。またガスクロマトグラフィーによりエチレングリコールを定量したところ、1*

*10gであった。このときのエチレングリコール/テレフタル酸のモル比は3.6である。

【0024】上記水溶液を再度オートクレーブに仕込み、二酸化炭素10kgを加えた。この時の圧力は33kg/cm²・Gであった。生成した結晶を加圧下でろ過したところ、21gの無色のテレフタル酸が得られた。このテレフタル酸の可視吸収を測定したところ、670nmに吸収があり、そのグラム吸光係数は0.018であった。すなわち無色のテレフタル酸が回収された。

【0025】母液の一部（1kg）を取出して減圧下で蒸留したところ、水およびエチレングリコールが留出し、残渣としてテレフタル酸のナトリウム塩と炭酸水素ナトリウムの混合物（140g）が得られた。これを前記母液4.8kgおよびPETボトルを1cm以下に粉碎したもの0.1kgに加え、窒素で10kg/cm²・Gに加圧した後、250℃で1時間加水分解したところ、テレフタル酸ナトリウムを含む均一の淡黄色液体が得られた。

【0026】実施例2

PETの加水分解に用いる炭酸水素ナトリウム水溶液中のエチレングリコール濃度を0.5%とした以外は実施例1と同様に行った。酸析時のエチレングリコール/テレフタル酸のモル比は1.8であり、得られた670nmのグラム吸光係数は0.022であった。

【0027】比較例1

緑色に着色したPETボトルを1cm以下に粉碎したものの0.1kgと、5%の炭酸水素ナトリウムおよび1%の水酸化ナトリウムを含む水溶液5kgとをオートクレーブに仕込み、窒素で10kg/cm²・Gに加圧した後、反応温度250℃で1時間PETを加水分解した。その後減圧で水とエチレングリコールを留去し、テレフタル酸ナトリウム（テレフタル酸として81g）を含む固体412gを得た。これを水に溶解してオートクレーブに仕込み、二酸化炭素で28kg/cm²・Gに加圧し、40℃で1時間攪拌した。

【0028】生成したテレフタル酸をろ過により集めたところ22gであった。この結晶は淡緑色であり、670nmのグラム吸光係数は0.052であり、実施例のものより高い値であった。

フロントページの続き

(72)発明者 廣渡 紀之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内